

(C) WPI / DERWENT

AN - 1981-45231D {25}

CPY - AGEN

DC - C03

FS - CPI

IC - C09K3/00 ; C09K17/00

MC - C04-D02 C12-N08

M1 - [01] V793 V797 P124 P126 P127 M781 R003 M423 M902

PA - (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

PN - JP56049786 A 19810506 DW198125 000pp

- JP57021550B B 19820508 DW198222 000pp

PR - JP19800061273 19790928; JP19770022770 19770304

XIC - C09K-003/00 ; C09K-017/00

XR - 1978-77291A

AB - J56049786 Polluted soil is treated with a soil reformer composed primarily of diatomaceous earth or acid clay subjected to a silane coupling treatment so that heavy metals e.g. Cu, Zn, Mn, Ni, Hg, Se, Cd, As etc., are collected in the form of non-absorbent ions in plants.

- Soil polluted with heavy metals, partic. Cu, Zn, Mn, Ni, Hg, Se, Cd, As, etc., which are responsible for impeding the growth of crops and polluting edible grains and plants is treated effectively. Pref. the silane coupling agent has active groups reactive with the heavy metals, e.g. ethylmercapto or diethylenediamine gp.

IW - TREAT SOIL POLLUTION HEAVY METAL AGENT COMPRIZE DIATOMACEOUS EARTH ACID CLAY SUBJECT SILANE COUPLE AGENT

IKW - TREAT SOIL POLLUTION HEAVY METAL AGENT COMPRIZE DIATOMACEOUS EARTH ACID CLAY SUBJECT SILANE COUPLE AGENT

NC - 001

OPD - 1977-03-04

ORD - 1981-05-06

PAW - (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

TI - Treating soil polluted with heavy metals - using agent comprising diatomaceous earth or acid clay subjected to silane coupling agent

CONDITIONING OF CONTAMINATED SOIL

Patent number: **JP56049786**
Publication date: **1981-05-06**
Inventor: **KOBAYASHI RIKIO, NISHI SUEO**
Applicant: **KOGYO GIJUTSUIN**
Classifications:
International: **C09K17/00; C09K3/00; C09K17/00; C09K3/00; (IPC1-7): C09K3/00; C09K17/00**
European:
Application number: **JP19800061273 19800509**
Priority number(s): **JP19800061273 19800509**

[Report a data error here](#)**Abstract of JP56049786**

PURPOSE: To condition contaminated soil, by a method wherein a specified metal-capturing agent is mixed with contaminated soil to retain heavy metals contained in the soil as ions which are not supplied to plants. **CONSTITUTION:** A heavy metal-capturing agent consisting of diatomaceous earth or terra abla treated with a silane coupling agent as a soil conditioner is mixed with contaminated soil to collect heavy metals. Said heavy metal-capturing agent is produced by treating diatomaceous earth (or terra abla) with the silane coupling agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—49786

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和56年(1981)5月6日
C 09 K 17/00 108 7003-4H
// C 09 K 3/00 6526-4H 発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑤汚染土壌の改質方法

⑥特 願 昭55—61273
⑦出 願 昭52(1977)3月4日
⑧特 願 昭52—22770の分割
⑨発明者 小林力夫

小金井市貫井北町3-3-39-
43

⑩発明者 西末雄
調布市国領町7-35-10
⑪出願人 工業技術院長
⑫指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明細書

1. 発明の名称

汚染土壌の改質方法

2. 特許請求の範囲

汚染土壌中に、土壌改質剤として、シランカッピング処理したけいそう土又は酸性白土からなる重金属捕集剤を混入して、土壌中の重金属を捕集させ、植物に対して非給脂イオンとして保持することを特徴とする汚染土壌の改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は汚染土壌の改質法に関するものである。さらに詳しくいと、本発明は汚染土壌にけいそう土系又は白土系重金属捕集剤を土壌改質剤として混入してその汚染土壌中に含まれる重金属を捕集させ、植物に対して非給脂イオンとして保持することを特徴とする汚染土壌の改質法に関するものである。

重金属汚染は、農作物への被害、人間の健康に悪影響を及ぼすものとして、大きな社会問題を、

日本各地に提起してきたが、一般に重金属による被害は、農作物の生育を阻害し、品質を低下させ、減収を与えるCu, Zn, Mn, Niなどの一群と、土壌から植物の可食部に移行し、あるレベル以上の含量が人間の健康に悪影響を及ぼすCd, Hg, Seなどの一群、及び両者に悪影響を及ぼすAs化合物に大別される。そのうちCdは、主食となる産米中に移行し、イタイイタイ病との関連性が懸念されるために、社会的影響は一般と大きい。

汚染土壌の改良又は改質法として、今までのところ、確立された決定的な方法はなく、汚染度合によって、客土、耕土、土壌改良資材の投与などのほか、水稻栽培条件の検討、品質の選択などの諸方法がとられている。このうちもっとも効果的とされる客土、耕土法は、汚染が下層土まで及んでいる地区では、効果を確実なものとするためには、多量の土壌を移動する必要があるので、施工に多額の経費を必要とする。その上、この方法は、単なる汚染土壌の移動がその本質であるため、

排土中には依然として汚染重金属は存在しており、場合によっては、排土による再公害の可能性も十分考慮されるなど、根本的にみればかなり問題の多い方法である。したがって、すぐれた土壤改良剤が開発されれば、これらの土質、排土法の問題点は、解決されるはずであるが、いまだそのような土壤改良剤は開発されるに至っていない。

ところで、本発明者らは、工場排水などに散在される重金属類の捕集、除去及び捕集金属の溶離による重金属捕集剤の再生について長い間研究を進めてきた。なかでも、重金属類と結合能をもったメルカブト基、テオカーボニル基やイミノジ酢酸基のような活性基をもった合成高分子や、動植物質、鉱物質など、広範囲な物質の重金属捕集（吸着）能を被捕集金属としてHGを中心検討してきた。そして、これらの重金属捕集剤の溶離、再生において、無機化学的には、重金属のメルカブト化合物などは、塩酸やEDTAによって容易に分解することが知られているので、溶離、再生も容易であると予想されるが、実際は、これに反

- 3 -

かという点に着目し、種々の物質の、土壤中の重金属捕集能と溶離能についてさらに研究を重ねた結果、けいそう土及び白土をシランカップリング処理したものが土壤中の重金属の非活性化にきわめて効果的であるという知見を得、これに基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、汚染土壤中に、土壤改質剤として、シランカップリング処理したけいそう土又は白土からなる重金属捕集剤を混入して、土壤中の重金属を捕集させ、植物に対して非活性イオンとして保持することを特徴とする汚染土壤の改質法を提供するものである。

本発明において土壤改質剤として用いられるシランカップリング処理したけいそう土又は白土は、例えば次表に示すようにして調製することができる。

— 5 —

特開昭50-49786(2)

し、EDTA以外は全般的に溶離率が高く、塩酸で十分な溶離率を得るためには、5N程度の高濃度のものが必要であることを見出している。

一方、汚染土壤における農作物の成長障害や、植物の可食部の汚染の原因となる重金属類は、主に可給態イオンとして存在しており、土壤中のCdは、大部分が0.1N程度の塩酸によって溶出されるといわれている。本発明者らは、このことを上記捕集剤によって捕集された重金属類の性質、特に、低濃度の塩酸によっては溶離し難い挙動に併せ考へて、たとえ重金属が存在したとしても、捕集剤に捕集された形では、可給態イオンになりがたいのではないかと考え、もし土壤にこれら重金属捕集剤を添加（混合）することによって土壤中の重金属類を捕集剤で捕集することができれば、たとえ重金属類が土壤中に存在したとしても、植物に悪影響を及ぼす可給態イオンではなくなり、すなわち、植物に対して安定な型に変質することになり、広い意味での重金属汚染土壤改質剤として、これら重金属捕集剤を使用できるのではないか

- 4 -

第1表 試料の調製法

記号	調 制 法
I 1	けいそう土をシランカップリング剤A-189処理
I 2	けいそう土をシランカップリング剤KBM-603処理
I 3	酸性白土をシランカップリング剤A-189処理

これまで、重金属汚染土壤改質剤としては、石灰類、リン酸資材、ケイ酸鉄、ゼオライトのような無機物や綠肥、鶴ふん、堆肥のような天然有機物などが検討され、そのうちで特に石灰及びリン酸資材が効果的であると報告されているだけであるが、本発明に用いられる土壤改質剤は、これらの石灰やリン酸と全く異なり、重金属捕集率が高く、希塩酸による溶離率が低く、その上植物の生育阻害がなく、さらに可食部に有害物質の生成や移行の伴なわないものである。

第1表からわかるように、本発明に用いられる重金属捕集剤は、すでに肥料として使用されたも

- 6 -

のに近い構造のものを用いている。それは、その重金属捕集剤の、特に植物に対する生育障害の回避、及び有害物質の可食部への移行防止を留意したことによるものである。

これらの重金属捕集剤は土壤の構成成分の一つであるけいそう土及び白土をシランカップリング処理したもので、この処理によってI 1, 3はSH基、I 2はNH₂(アミノ)基が、それぞれの粒子表面に化学結合によって導入されることになる。

公知のようにシランカップリング剤は、化学反応して基質と結合するシリケート(主としてメチル、エチルエステル)基と他の活性基を含む側鎖基からなっており、I 1, 3処理に用いたA-189(U. C. C. 社製)は側鎖にエチルメルカプト(-CH₂-CH₂-SH)基を、I 2処理に用いたKBM-603(信越化学社製)はジエチレンジアミン(-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂)基をもち、これらの基は共に重金属類と結合能をもつため、この処理によって、重金属捕集能は大

幅に向上する。このような系統のものが、これまで農業用資材として使用された報告はないが、基質が土壤の主成分であり、重金属捕集能をもつ活性基も、化学的結合力によって基質に強固結合されていることから考えて、植物の生育阻害や有害物質の植物体への移行の可能性は少なく、さらに形状その他の諸性質が土壤と密接に連絡して近いため土壤と混じしやすい利点を有する。

前記したようにこれらは、元来水中における重金属捕集剤として開発したものであり、当然のことながら水中における重金属捕集能をもっている。重金属のうちで土壤汚染に因るののあるものとしてCd, Cu, Zn, Pb, Hg, NiそのほかAs, Cr等があげられるが、なかでも、Cdは農地中に移行し、直接人体に影響があるものとして関心の度合が大きいため、次に、Cdを中心に水中における捕集能等を検討した結果を示す。

図面に試料のCdに対する吸着等温線を示し、また第2表にはこの図から求めたFreundlichのK, n恒数ならびに0.1N塩酸による捕集Cd

- 7 -

- 8 -

の溶離率を示した。

第2表 各試料によるカドミウムの捕集^{**}と溶離

試料	I 1	I 2	I 3
K ^{††}	2.4	2.9	7.9
n ^{‡‡}	0.86	0.75	0.68
溶離率 ^{§§}	11.1	18.3	14.4

†: 吸着条件、Cd=10 ppm (CdSO₄)、試料=50, 100, 250, 500 mg, 20°C, 24 hrs

**: Freundlich式 $X/M = K C^{1/n}$, X=捕集Cd量, M=試料量, n=恒数
C=吸着平衡Cd濃度, K=捕集量 (Cd mg/試料g)

§: 試料250 mgのものについて、0.1N HCl, 20°C, 24 hrs後の溶離率

図面に示すように測定結果は各試料とも比較的直線になりやすく捕集量(吸着量)も全般的に良

好であった。n値からは、正常な吸着とはいはずして化学結合のほか他の結合も複雑に作用しあって、金属の捕集が行なわれているものと思われ、0.1N塩酸による溶離率も全般的にきわめて低い値を示している。もしこれら試料による金属の捕集が、無機化学的に知られている化学結合によるものであれば、無機化学的な常識から考えて、当然0.1N塩酸によっても定量に近い溶離率が得られるものと思われるが、試験の結果では第2表に示すように低い値で、90%以上の溶離率を得るために塩酸では5N以上の濃厚水溶液が必要である。このように溶離率の低い理由は、正確には判然しないが、本発明者らの合成した他の高分子捕集剤や植物質による捕集などでも経験しており、これら試料がほとんど高分子物質であるところから、いわゆる高分子効果が作用したためと考えられる。

上記のCdの場合と同様を測定をZn, Cu, Pb, Hg, Crについても行った。

上述のように、本発明方法によれば、汚染土壤中の重金属を、植物に対し非活性イオンとして土

- 9 -

- 10 -

(第3表続き)

改質剤添加量	10 g 当り 20, 50, 100, 200, 400 kg 施用
--------	--

試験項目としては、玄米中の Cd 濃度、生育調査（草丈、莖数、稈長、穂長、穂数）、収量（もみ重、玄米重）、土壤 pH 及び中性塩（1/20 NKCL）溶出 Cd 量と玄米中 Cd との関連、土壤中酸化還元電位等を検討したが、以下各項目ごとに結果を示す。

A-2 玄米中のカドミウム濃度

玄米中の Cd 濃度 (ppm) は、各条件とも 2 試料の平均値をもって示す。

第4表 重金属汚染土壤改質剤施用土壤栽培
玄米中のカドミウム濃度 (ppm)
(対照区の玄米中の Cd 濃度: 1.0 ppm)

改質剤 施用量	20 50 100 200 400					
	1 1	0.59	0.67	0.57	0.46	0.59
I 2	0.54	0.62	0.82	0.54	0.58	
I 3	0.53	0.59	0.68	0.49	0.51	

* kg/10a

第3表 試験方法及び耕種概要

試験方法	1/2000 アール、ポット試験、2 週間
供試品種	日本晴、ポット当たり 2 本 3 株
田植期	昭和 48 年 6 月 22 日
出穂期	昭和 48 年 8 月 28 日
収穫期	昭和 48 年 10 月 16 日
供試土壤	埼玉県桶川市供試土壤 (14 kg/ポット) CdSO ₄ を Cd として 20 ppm になるよう に添加
施肥量	高濃度成 333 号、ポット当たり 1.0 g 施用

-11-

玄米中の Cd 濃度は、通常、平均値で 0.1 ppm あるいはそれ以下で、土壤中のカドミウム含量の増加に比例して増加し、また土壤の Cd の形態によっても相違し、この試験で使用した供試塩は吸収しやすい部類に属し、対照区で得た玄米中には 1.0 ppm の Cd を含有する。

この条件下で、改質剤添加区の Cd 含有量はいずれもそれ以下であった。

現在、Cd 含有米は、含有量によって制約をうけ、含有量 0.4 ppm 以下は自主流通米、0.4 ~ 1.0 ppm 以上は汚染米として腐棄処分さえ禁止された状態にあるが、これら改質剤によって汚染米が生産される土壤で、悪くとも凍結米が生産されることになる。

図面および第 4 表から傾向的には、水中における Cd 捕集能と土壤中 Cd の玄米中への移行防止効果とは、比例的な関係にあることがわかる。

A-3 生育概況

稻の生育状態は概して対照区と大差はなかった。

A-4 収量

もみおよび玄米収量ならびに玄米重/もみ重比、玄米重/穂数比について検討した。

もみ重、玄米重とも、改質剤添加区では対照区よりも大きく、前記 (3) の生育状況と合せて考えると、改質剤として添加した試料は、生育障害のないことが一層明瞭に確認された。

以上、ポット試験によって、各試料の重金属汚染土壤改質剤としての適否を検討したが、その結果、改質剤として有効であり植物の生育障害なしに使用し得ることがわかった。

4. 図面の簡単な説明

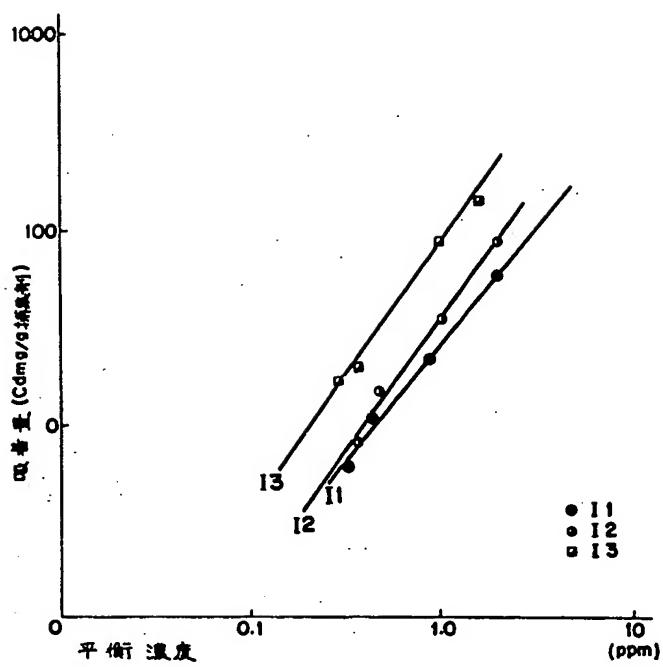
図面は本発明の重金属捕集剤の吸着等温曲線を示すグラフである。

特許出願人 工業技術院長 石坂誠一

指定代理人 化学技術研究所長 植崎英男

-13-

-14-



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.